

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114642

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

A61K 7/00
A61K 7/48
// A61K 7/13

(21)Application number : 11-292562

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1999

(72)Inventor : KANEDA ISAMU
MIYAZAWA KAZUYUKI
HARIKI TOSHIO**(54) WATER-SOLUBLE THICKENER AND COSMETIC CONTAINING THE THICKENER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-soluble thickener having excellent usability and safety and applicable to a cosmetic preparation having a wide pH range without lowering the viscosity.

SOLUTION: The objective water-soluble thickener is composed of a copolymer produced by copolymerizing 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid or its salt and acryloyl morpholine with a crosslinking monomer or a copolymer produced by neutralizing the above copolymer with an alkaline agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114642

(P2001-114642A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

R 4 C 0 8 3

J

X

7/48

7/48

// A 6 1 K 7/13

7/13

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-292562

(22) 出願日

平成11年10月14日 (1999.10.14)

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者 金田 勇

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 宮沢 和之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 100094570

弁理士 ▲高▼野 俊彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性増粘剤及びこれを配合した化粧料

(57) 【要約】

【課題】 広いpH範囲の化粧料処方において、粘度を低下させることがなく、優れた使用性と安全性を備えた水溶性増粘剤を提供すること。

【解決手段】 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩とアクリロイルモルホリンと架橋性単量体とを共重合して得られる、若しくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる共重合体からなることを特徴とする水溶性増粘剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩と、アクリロイルモルホリンと、架橋性単量体とを共重合して得られる、若しくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる共重合体からなることを特徴とする水溶性増粘剤。

【請求項2】 前記架橋性単量体が、N,N'-メチレンビスアクリルアミドであることを特徴とする請求項1記載の水溶性増粘剤。

【請求項3】 前記共重合体中における2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位とアクリロイルモルホリン単位とのモル比が1:9~9:1であることを特徴とする請求項1または2記載の水溶性増粘剤。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の水溶性増粘剤を配合したことを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水溶性増粘剤に関する。さらに詳しくは、広いpH範囲の化粧料処方において、べたつき感が無いという極めて優れた使用性を発揮できる水溶性増粘剤に関する。

【0002】また、本発明は上記水溶性増粘剤を配合し使用性に極めて優れた化粧料に関し、例えば、皮膚化粧料や毛髪化粧料として好ましく利用できる。

【0003】

【従来の技術】医薬品および化粧品などの広汎な分野で利用できる水溶性増粘剤としては、種々の多糖類、ゼラチンなどの天然高分子、ポリオキシエチレン、架橋ポリ(メタ)アクリル酸などの合成高分子、モンモリナイト、シリカなどの無機鉱物などが挙げられる。

【0004】これらの中で、特に架橋ポリ(メタ)アクリル酸は、安価で増粘効果が高く、少量でゲル化するため、医薬品および化粧品業界、特に化粧料において、水溶性増粘剤あるいは安定化剤として多用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、架橋ポリ(メタ)アクリル酸は、pH5以下の酸性下や塩の存在する水溶液中では、カルボキシル基の解離が抑えられ、粘度が極端に低下しゲル化しなくなる。このため、酸性条件や塩共存系が要求される処方では使用することが出来ない。

【0006】特に、使用性が重要なポイントを占める化粧料用の増粘剤としてはこの特徴が致命的な欠点となることもある。例えば、pH5以下の酸性条件下あるいは塩類の存在下では増粘効果を保持するためにその配合量を大幅に増量する必要があり、その結果、使用性を著しく損なうことになる。すなわち、肌に塗布したときに、べたつき感を生じ、このべたつき感は化粧料の使用性上、極めて深刻な問題となる。

【0007】この問題を解決するために、アクリルアミ

ドアルキルスルホン酸と(メタ)アクリル酸との共重合体(特開平9-157130号公報)、アクリルアミドアルキルスルホン酸とアルキル基含有不飽和単量体との共重合体(特開平10-279636号公報)、或いは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のホモポリマー(特開平10-67640号公報)などが、化粧料に应用されている。

【0008】しかしながら、上記のアクリルアミドアルキルスルホン酸を骨格に有するポリマーは耐酸性が向上し酸性条件が要求される処方において使用できるものの、アクリル酸に由来すると考えられる乾き際のべたつき感が生じ、増粘化粧料として十分に満足できる使用性に至っているとは言えない。

【0009】本発明者らは上述の事情に鑑み、酸性条件や塩共存系が要求される化粧料においても使用可能で、高い増粘効果を発揮しかつ使用性に優れた物質を探すべく鋭意研究を重ねた結果、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩とアクリロイルモルホリンと架橋性単量体とを共重合して得られる共重合体を、化粧料に水溶性増粘剤として配合すると上記課題を見事に解決し、しかも得られる共重合体は毒性がなく安全性の極めて高い水溶性増粘剤であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明の目的は、水溶性増粘剤として使用されているアクリルアミドアルキルスルホン酸単位を骨格に有するポリマーを化粧料に配合した場合、増粘化粧料として十分に満足できる使用性を発揮でき、しかも安全性の高い共重合体を、水溶性増粘剤として提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩と、アクリロイルモルホリンと、架橋性単量体とを共重合して得られる、若しくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる共重合体からなることを特徴とする水溶性増粘剤を提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記架橋性単量体が、N,N'-メチレンビスアクリルアミドであることを特徴とする前記の水溶性増粘剤を提供するものである。

【0013】さらに、本発明は、前記共重合体中における2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位とアクリロイルモルホリン単位とのモル比が1:9~9:1であることを特徴とする前記の水溶性増粘剤を提供するものである。

【0014】また、本発明は、前記の水溶性増粘剤を配合したことを特徴とする化粧料を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の態様】以下、本発明の構成について詳述する。

【0016】本発明において、水溶性増粘剤として用い

られる共重合体は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩とアクリロイルモルホリンと架橋性単量体とを共重合して得られる架橋2元共重合体である。

【0017】2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸はその塩を使用しても良く、その塩を単独あるいは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と併用して、アクリロイルモルホリンと共重合しても良い。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の塩としては、例えば、アルカリ金属、アンモニ

ア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩を用いることが出来る。

【0018】本発明に用いるアクリロイルモルホリンは市販品を精製して重合に供される。

【0019】本発明では、得られる共重合体の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位をアルカリ剤で中和して水溶性増粘剤としても良い。

【0020】共重合の重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の公知の重合法で重合すれば良い。重合開始剤としてはラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限は無いが、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

【0021】本発明に使用する架橋性単量体は、一分子内に少なくとも2個の重合性二重結合を有するもので2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩とアクリロイルモルホリンとの重合系において、効率よく架橋構造を取り得ることが必須である。

【0022】そのような架橋性単量体としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-エチレンビスアクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、ペンタエリスリトールジメタクリレート等が挙げられ、この中から選ばれた一種または二種以上を用いることが出来る。本発明においては、特に、N,N'-メチレンビスアクリルアミドが好ましく使用される。

【0023】本発明の水溶性増粘剤である架橋2元共重合体中の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位とアクリロイルモルホリン単位の含有量のモル比は1:9~9:1であることが好ましい。本発明の水溶性増粘剤の粘性は強解離基であるスルホニル基に基づく静電反発による分子鎖の伸展および架橋性単量体による架橋構造に起因しているが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位またはその塩の含有量が、アクリロイルモルホリン単位に対して10モル%未満では十分に分子鎖の伸展が起こらないため十分な粘度

が得られないことがある。

【0024】架橋性単量体の使用量は、共重合体成分、すなわち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩とアクリロイルモルホリンの全モル数に対して、0.0001~2.0モル%の範囲で添加されることが好ましい。0.0001モル%未満で調整された水溶性増粘剤はそのゲル化能が低い場合がある。また、2.0モル%を越えて調整された水溶性増粘剤を水中に分散した場合、弾性ゲル化するため好ましい使用性が得られない場合がある。

【0025】得られる水溶性増粘剤の分子量は10万~500万で、加える架橋剤および求められる粘度により調節する。

【0026】本発明の化粧料は上記水溶性増粘剤を基剤に配合して製造される。水溶性増粘剤の配合量は目的とする化粧料に応じて適宜決定されるが、使用性の点から、好ましい配合量は0.01~10重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%である。さらに、化粧料の剤形に応じて、油性基剤、界面活性剤、粉体、保湿剤、紫外線吸収剤、アルコール類、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤、増粘剤、薬剤、染料、顔料、香料、水等を発明の効果を損なわない範囲で適宜配合し常法により製造することが出来る。

【0027】本発明の化粧料の種類及び調整法は特に制限されないが、前記水溶性増粘剤を水に溶解したものを水性基剤として用いることにより、好ましくは、化粧水、美溶液、染毛料などを調整できる。また、油性基剤と混合攪拌することにより、乳化化粧料を調整可能である。

【0028】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0029】実施例1：水溶性増粘剤の製造

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸8.3g(40モル%相当)を純水10gに溶解し、それにアクリロイルモルホリン8.5g(60モル%相当)を加え、冷却後N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.015g(0.1モル%相当)を溶解させた。更に過硫酸カリウム0.05gを加え溶解させた。一方、トルエン300mlにソルビタンモノステアレート2gを添加し窒素気流下にて溶解させた後、攪拌しながら、上記の水溶液を徐添し乳化させた。60℃まで昇温し6時間重合反応させた後室温まで冷却し、デカンテーションにより油層を除去した。水相をトルエンで数回洗浄し、沈殿物を分取後、真空乾燥して目的とする水溶性増粘剤である架橋2元共重合体を得た。

【0030】比較例1

ポリアクリル酸ナトリウム(ハイビスワコー105 和光純薬製)を比較例1の水溶性増粘剤として用いた。

【0031】比較例2

特開平9-157130号公報の実施例2により製造した共重合体(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合体をN,N'-メチレンビスアクリルアミドで架橋したもの)を、比較例2の水溶性増粘剤として用いた。

【0032】試験例1：増粘効果(pH安定性)

実施例1で製造した水溶性増粘剤及び比較例1のポリアクリル酸ナトリウムの0.5重量%水溶液のpHを10N水酸化 *

| | 0.5重量%水溶液粘度 (mPas) | | | | |
|------|--------------------|------|------|-------|-------|
| PH | 2.0 | 3.0 | 5.0 | 7.0 | 8.0 |
| 比較例1 | 160 | 1200 | 8000 | 11000 | 15000 |
| 比較例2 | 7800 | 7800 | 8000 | 8500 | 8500 |
| 実施例1 | 6000 | 6000 | 6000 | 6100 | 6100 |

【0034】次に、上記実施例及び比較例の水溶性増粘剤を配合した化粧料を製造し、下記の評価基準により安定性及び使用性について評価した。安定性試験は、50℃1ヶ月保存後の状態を観察して評価した。また、使用性は、専門パネル9名による官能テストにより評価した。

【0035】＜安定性＞

○：外観に全く変化がない。

△：外観に若干の変化が見られる。

×：外観が変化し、明らかに粘度の低下が見られる。

＜使用性＞

◎：9名全員が、べたつき感がなく、優れた使用性であると答えた。

○：6～8名が、べたつき感がなく、優れた使用性であると答えた。

△：3～5名が、べたつき感がなく、優れた使用性であると答えた。

×：2名以下が、べたつき感がなく、優れた使用性であると答えた。

【0036】美白乳液(実施例2、比較例3、4)

表2に示す美白乳液を常法により製造した。実施例2及び比較例3、4の処方とその評価結果を示す。表2から本発明の化粧料が安定性及び使用性に極めて優れていることがわかる。

【0037】

【表2】

20

30

* ナトリウムにて調節し、各pHにおける試料溶液の粘度をB型粘度計(12rpm 1min 25℃)を用いて測定し比較した。表1に結果を示した。表1より実施例1で製造した水溶性増粘剤は、どのpH領域でも安定に粘度を保持することがわかった。

【0033】

【表1】

| | 比較例 3 | 比較例 4 | 実施例 3 |
|--------------|----------|----------|----------|
| 流動パラフィン | 5 | 5 | 5 |
| ジメチルシリコーン | 3 | 3 | 3 |
| スクワラン | 2 | 2 | 2 |
| アルコール | 3 | 3 | 3 |
| グリセリン | 8 | 8 | 8 |
| 硬化ヒマシ油 | 2 | 2 | 2 |
| 苛性カリ | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| クエン酸 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| クエン酸Na | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| アスコルビン酸ナトリウム | 2 | 2 | 2 |
| メチルパラベン | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 比較例1 | 0.1 | - | - |
| 比較例2 | - | 0.1 | - |
| 実施例1 | - | - | 0.1 |
| イオン交換水 | to 100 | To 100 | to 100 |
| 安定性 | × | ○ | ○ |
| 使用性 | × | △ | ○ |

【0038】美白ジェル(実施例3、比較例5、6)

表3に示す美白ジェルを常法により製造した。実施例3および比較例5、6の処方とその評価結果を示す。表3から本発明の化粧料が安定性及び使用性に極めて優れていることがわかる。

【0039】

【表3】

40

| | 比較例 5 | 比較例 6 | 実施例 3 |
|------------------|----------|----------|----------|
| DPG | 7 | 7 | 7 |
| PEG1500 | 8 | 8 | 8 |
| POE(15)オレインアルコール | 1 | 1 | 1 |
| アスコルビン酸ナトリウム | 2 | 2 | 2 |
| クエン酸 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| クエン酸Na | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| 苛性カリ | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| メチルパラベン | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 比較例1 | 0.5 | - | - |
| 比較例2 | - | 0.5 | - |
| 実施例1 | - | - | 0.5 |
| イオン交換水 | to 100 | To 100 | to 100 |
| 安定性 | × | ○ | ○ |
| 使用性 | × | △ | ○ |

【0040】酸性染毛料（実施例4、比較例7、8）
表4に示す酸性染毛料を常法により製造した。実施例4
および比較例7、8の処方とその評価結果を示す。表4
から本発明の化粧料が安定性および使用性に極めて優れ
ていることがわかる。

【0041】

【表4】

| | 比較例 7 | 比較例 8 | 実施例 4 |
|-------------|----------|----------|----------|
| 酸性染料 | 1 | 1 | 1 |
| ベンジルアルコール | 6 | 6 | 6 |
| イソプロピルアルコール | 20 | 20 | 20 |
| クエン酸 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 比較例1 | 1 | - | - |
| 比較例2 | - | 1 | - |
| 実施例1 | - | - | 1 |
| イオン交換水 | To 100 | to 100 | to 100 |
| 安定性 | × | ○ | ○ |
| 使用性 | × | △ | ○ |

【0042】酸化染毛料（実施例5、比較例9、10）
表5に示す酸化染毛料の第二剤（過酸化水素水）を常法
により製造した。実施例5及び比較例9、10の処方と
その評価結果を示す。なお、使用性（操作性及び染色
性）は、専門パネル9名による官能テストにより以下の
基準で評価した。表5から本発明の化粧料が安定性およ

び使用性に優れていることがわかる。

<操作性>

◎：9名全員が、たれ落ちがなく髪に塗布しやすいと答
えた。

○：6～8名が、たれ落ちがなく髪に塗布しやすいと答
えた。

△：3～5名が、たれ落ちがなく髪に塗布しやすいと答
えた。

×：2名以下が、たれ落ちがなく髪に塗布しやすいと答
えた。

<染色性>

◎：9名全員が、染色性に優れていると答えた。

○：6～8名が、染色性に優れていると答えた。

△：3～5名が、染色性に優れていると答えた。

×：2名以下が、染色性に優れていると答えた。

【0043】

【表5】

| | 比較例9 | 比較例10 | 実施例5 |
|-------------|--------|--------|--------|
| 過酸化水素水（30%） | 20 | 20 | 20 |
| 安定化剤 | 適量 | 適量 | 適量 |
| 比較例1 | 1 | - | - |
| 比較例2 | - | 1 | - |
| 実施例1 | - | - | 1 |
| イオン交換水 | to 100 | to 100 | to 100 |
| 安定性 | × | ○ | ○ |
| 使用性 | | | |
| 操作性 | × | △ | ○ |
| 染色性 | △ | ○ | ○ |

第一剤

| | |
|------------------|--------|
| パラフェニレンジアミン | 3.0 |
| ヒドロキノン | 0.5 |
| オレイン酸 | 20 |
| POE(10)オレインアルコール | 15 |
| イソプロピルアルコール | 10 |
| アンモニア水（28%） | 10 |
| キレート剤 | 適量 |
| イオン交換水 | to 100 |

【0044】

【発明の効果】本発明の水溶性増粘剤により、広いpH
範囲の化粧料処方において、粘度を低下させることがな
く、安定に増粘することが可能であり、従来の増粘剤の
配合では得られない極めて優れた使用感を付与するこ
とが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 梁木 利男

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株
式会社資生堂第一リサーチセンター内

F ターム(参考) 4C083 AA122 AB031 AB032 AB082
AB412 AC022 AC102 AC122
AC152 AC182 AC252 AC302
AC472 AC482 AC552 AD042
AD092 AD152 AD642 BB43
BB60 CC01 CC05 DD41 EE01
EE06 EE16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.